

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Juergen SCHROEDER

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: PREPARATION OF (METH)ACRYLIC ESTERS

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. _____ Date Filed _____

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

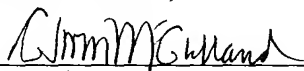
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Germany	103 01 902.2	January 17, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) _____
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 01 902.2

Anmeldetag: 17. Januar 2003

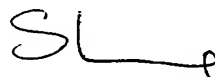
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von
(Meth)acrylsäureestern

IPC: C 07 C 67/08

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. August 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



Stempel

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern durch Veresterung von (Meth)acrylsäure oder durch Umesterung von (Meth)acrylsäureestern mit Alkoholen, dadurch gekennzeichnet, dass man
- 5
- a) die (Meth)acrylsäure oder den (Meth)acrylsäureester mit einer Geschwindigkeit von weniger als 250 g pro Stunde und Liter Reaktorvolumen dosiert zugibt und/oder
- 10
- b) pro meq/kg Peroxid-Zahl des Alkohols, die nach dem Verfahren nach Sully bestimmt wird, mindestens 0,2 mmol Polymerisationsinhibitor pro kg Alkohol verwendet und/oder
- 15
- c) den Alkohol in Abwesenheit von Wasser vor der Veresterung oder Umesterung thermisch behandelt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verfahrensschritte a) und b) und gegebenenfalls c) durchführt.
- 20
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Peroxid-Zahl des eingesetzten Alkohols mindestens 0,1 meq/kg beträgt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man ein- oder mehrwertige C₁-C₁₂-Alkohole einsetzt.
- 25
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkohol Methanol, Ethanol, n-Butanol, 2-Ethylhexylalkohol und/oder Dimethylaminoethanol einsetzt.
- 30
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Stabilisierung der (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylsäureester Verbindungen aus den Gruppen der N-Oxide, Phenole, Chinone, aromatischen Amine, Hydroxylamine, Imine, Sulfonamide, Oxime, phosphorhaltigen Verbindungen, schwefelhaltigen Verbindungen, Metallsalze und/oder Mischungen aus den genannten Gruppen einsetzt.
- 35
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Polymerisationsinhibitor Phenothiazin verwendet.

Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern durch säurekatalysierte Veresterung von (Meth)acrylsäure beziehungsweise durch Umesterung von (Meth)acrylsäureestern.

- 10 Der Begriff (Meth)acrylsäure steht in dieser Schrift verkürzend für Methacrylsäure und/oder Acrylsäure, (Meth)acrylsäureester für Methacrylsäureester und/oder Acrylsäureester.

- 15 Die auf Basis von (Meth)acrylsäureestern hergestellten Polymere beziehungsweise Copolymere sind in Form von Polymerdispersionen von großer wirtschaftlicher Bedeutung. Sie finden beispielsweise Anwendung als Klebstoffe, Anstrichmittel oder Textil-, Leder- und Papierhilfsmittel.

- 20 (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester sind polymerisationsfähige Verbindungen. Daher ist in allen Verfahrensschritten auf eine ausreichende Polymerisationsinhibierung zu achten. Eine unerwünschte Polymerisation ist aufgrund der freiwerdenden großen Wärmemenge sicherheitstechnisch bedenklich. Beispiele solcher Durchgehareaktionen werden z. B. in Process Safety Progress 1993, Vol. 12, 111-114 und Plant/Operations Progress 1987, Vol. 6, 203-207 beschrieben.

- 25 Die Herstellung von (Meth)acrylsäureestern in Laborversuchen ist nur bedingt reproduzierbar. Einige Reaktorinhalte polymerisieren unerwarteterweise. Dieser Effekt tritt vor allem dann auf, wenn für die Ver- beziehungsweise Umesterung ältere Alkohole eingesetzt werden. Unter älteren Alkoholen werden Alkohole verstanden, die nicht unmittelbar nach ihrer Herstellung eingesetzt werden und eine unbestimmte Zeit, in der Regel mehrere Tage gelagert werden. Diese können peroxidische Verunreinigungen enthalten, die zur Polymerisation der (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylsäureester führt.

- 35 JP 2002/011018 beschreibt die thermische Behandlung von Cyclohexanol in Gegenwart von Wasser zur Beseitigung peroxidischer Verunreinigungen. Anschliessend wird das so behandelte Cyclohexanol zur Ver- oder Umesterung zu Cyclohexyl(meth)acrylaten eingesetzt. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass der Alkohol nach der Behandlung Wasser enthält. Dieses muss bei der säurekatalysierten Veresterung zusätzlich abgetrennt werden. Bei der Umesterung werden die verwendeten Katalysatoren (z. B. Titanalkoholate) durch Wasser zerstört.
- 40

2

Neben den Alkoholen ist auch (Meth)acrylsäure in der Lage, mit Luftsauerstoff Peroxide zu bilden. Dies ist insbesondere deshalb von Bedeutung, da (Meth)acrylsäure bei der Lagerung aus Gründen einer ausreichenden Polymerisationsinhibierung mit Luft überdeckt wird (Plan/Operations Progress 1987, Vol. 6, 188-189). So beträgt die Peroxid-Zahl beispielsweise in sechs Monate gelagerter Acrylsäure nach HCl-Aufschluß ca. 0,8 meq/kg (organisches Peroxid).

Ähnliches gilt ebenfalls für (Meth)acrylsäureester. Wie von Levy in Journal of Applied Polymer Science 1996, Vol. 60, 2481-2487 beschrieben, bilden sich bei der Lagerung von Butylacrylat organische Peroxide.

Es bestand nun die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern durch Veresterung von (Meth)acrylsäure beziehungsweise Umesterung von (Meth)acrylsäureestern mit Alkoholen zu finden, welches ungewünschte Polymerisation vermeidet bzw. unterdrückt.

Die Aufgabe wurde gelöst, in dem die Beeinflussung der peroxidischen Verunreinigungen auf die Polymerisation gehemmt wird. Dies läßt sich erreichen, in dem man

- a) die (Meth)acrylsäure oder den (Meth)acrylsäureester mit einer Geschwindigkeit von weniger als 250 g pro Stunde und Liter Reaktorvolumen dosiert zugebt und/oder
- b) pro meq/kg Peroxid-Zahl des Alkohols, die nach dem Verfahren nach Sully bestimmt wird, mindestens 0,2 mmol Polymerisationsinhibitor pro kg Alkohol verwendet.

Eine weitere Ausgestaltungsform umfasst die Zerstörung der peroxidischen Verunreinigungen in Alkoholen, in dem man

- c) den Alkohol in Abwesenheit von Wasser vor der Veresterung oder Umesterung thermisch behandelt.

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft bevorzugt Veresterungen beziehungsweise Umesterungen mit Alkoholen, die peroxidische Verunreinigungen enthalten können.

Selbstverständlich können die Peroxide aber auch bei der Lagerung der (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylsäureester entstehen.

3

Erfindungsgemäß wird die (Meth)acrylsäure oder der (Meth)acrylsäureester mit einer Geschwindigkeit von weniger als 250 g pro Stunde und Liter Reaktorvolumen, vorzugsweise von weniger als 150 g pro Stunde und Liter Reaktorvolumen, beispielsweise 140 bis 25 g pro Stunde und Liter Reaktorvolumen, in den Reaktor
5 eindosiert, in dem bereits alle anderen Komponenten wie Alkohol, Katalysator und Polymerisationsinhibitoren vorgelegt werden. Selbstverständlich kann der Alkohol auch gleichzeitig mit der (Meth)acrylsäure oder dem (Meth)acrylsäureester zugegeben werden.

10 Unter Reaktorvolumen wird die tatsächliche Größe des Reaktors verstanden.

Die Ver- oder Umesterung findet in mindestens einem beheizbaren Reaktor statt, wobei durch geeignete Maßnahmen, z. B. Rührung oder Umwälzung, für eine gute Durchmischung gesorgt wird. Falls mehrere Reaktoren eingesetzt werden, z. B. zwei
15 bis vier, so können diese in einer Kaskade angeordnet sein.

Vorzugsweise findet die Reaktion in einem Reaktor statt.

Der Reaktor ist mit mindestens einer Destillationseinheit verbunden, die bevorzugt 30 – 50 theoretische Böden aufweist.
20

Bevorzugt ist die Destillationseinheit auf den Reaktor aufgesetzt.

Es können auch mehrere Reaktoren mit einer Destillationseinheit verbunden sein. Der Rückfluß aus der Destillationseinheit wird dann bevorzugt in den ersten Reaktor zurückgeführt.
25

Die Destillationseinheit ist von an sich bekannter Bauart und weist die üblichen Einbauten auf. Als Kolonneneinbauten kommen prinzipiell alle gängigen Einbauten in Betracht, beispielsweise Böden, Packungen und/oder Schüttungen. Von den Böden sind Glockenböden, Siebböden, Ventilböden, Thormannböden und/oder Dual-Flow-Böden bevorzugt, von den Schüttungen sind solche mit Ringen, Wendeln, Sattelkörpern, Raschig-, Intos- oder Pall-Ringen, Barrel- oder Intalox-Sätteln, Top-Pak etc. oder Geflechten bevorzugt.
30

Der Kondensator, so vorhanden, ist von herkömmlicher Bauart.
35

Eine bevorzugte Ausführungsform besteht darin, dass der Sumpfbereich und der Verdampfer einer Destillationseinheit als Reaktor verwendet wird.
40

Wird der Alkohol gasförmig zugeführt, so ist die bevorzugte Dosierstelle unterhalb der trennwirksamen Einbauten der Destillationseinheit oder im Umlaufkreislauf.

Möglich ist aber auch eine Reaktionszone, die aus einem oder mehreren

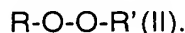
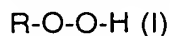
- 5 Reaktionsbereichen besteht, beispielsweise einer Reaktorkaskade aus zwei bis vier, bevorzugt zwei bis drei Reaktoren. Bevorzugt wird eine Reaktorkaskade verwendet. Liegt mehr als ein Reaktionsbereich innerhalb ein und desselben Reaktors vor, z. B. durch den Einsatz von Trennblechen, so kann die Anzahl der Reaktionsbereiche auch mehr als vier sein.

10

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden mindestens 0,2 mmol Polymerisationsinhibitor pro kg Alkohol, vorzugsweise mindestens 0,5 mmol Polymerisationsinhibitor pro kg Alkohol, pro meq/kg Peroxid-Zahl des Alkohols eingesetzt.

15

Grundsätzlich können Hydroperoxide (I) und organische Peroxide (II) vorliegen



- 20 Methoden zum quantitativen Nachweis von Peroxiden werden z. B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 2, Analytische Chemie, Seiten 572-574, beschrieben. Langsam reagierende organische Peroxide sind nur schwer nachweisbar und müssen mit starken Säuren aufgeschlossen werden.

- 25 Für die Bestimmung von Hydroperoxiden ist die Eisessig-KI-Methode (Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Seiten 3299 und 1341 sowie Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen, C-VI 6a, Bestimmung der Peroxid-Zahl nach Sully) besonders geeignet. Für die Bestimmung von organischen Peroxiden werden die Proben vorzugsweise vorher mit Salzsäure
30 aufgeschlossen.

- Die Peroxidzahl ist ein Maß für den Gehalt an peroxidisch gebundenem Sauerstoff, insbesondere an Hydroperoxiden. Sie gibt die in einem Kilogramm der Probe enthaltene Anzahl an Millimol Sauerstoff an, die unter den Bedingungen der
35 nachstehenden Methode Kaliumiodid oxidieren und wird in mmol O₂ oder in meq O₂/kg angegeben. Dazu wird die Probe in einem Gemisch aus Chloroform und Eisessig mit Kaliumiodid umgesetzt und das vom Peroxid gebildete Iod titrimetrisch bestimmt. Bei dem Verfahren nach Sully erfolgt die beschriebene Umsetzung in siedendem Lösungsmittel.

40

In einer weiteren Ausführungsform c) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Alkohole unmittelbar vor ihrer Verwendung als Edukt bei der Herstellung von (Meth)acrylsäureestern in Abwesenheit von Wasser thermisch behandelt. Diese thermische Behandlung erfolgt insbesondere über einen Zeitraum von mindestens
5 einer Stunde, vorzugsweise mindestens zwei Stunden, bei einer Temperatur von mindestens 70 °C, vorzugsweise mindestens 80 °C.

In Abwesenheit von Wasser bedeutet, dass der Wasseranteil bezogen auf das gesamte Gemisch weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% und
10 besonders bevorzugt weniger als 0,3 Gew.-% beträgt.

Üblicherweise erfolgt die thermische Behandlung des Alkohols in einem Rohrreaktor, in einem Kessel, in dem der Alkohol gerührt oder umgewälzt wird, in einer Kesselkaskade mit mindestens zwei, vorzugsweise mit zwei bis vier Kesseln oder
15 einem beheizten Vorlagebehälter.

Die genannten Ausführungsformen a) und b) des erfindungsgemäßen Verfahrens finden sowohl einzeln, zusammen und in Kombination mit c) Anwendung.

20 Nach den erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich peroxidhaltige Alkohole sicher mit (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylsäureestern zu den entsprechenden (Meth)acrylsäureestern verestern beziehungsweise umestern.

Selbstverständlich lassen sich die genannten Polymerisationsprobleme auch
25 einschränken, wenn die zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern bestimmten Alkohole während Herstellung, Lagerung und Transport unter einem Schutzgas mit weniger als 0,00015 Vol.-% Sauerstoff, vorzugsweise mit weniger als 0,000045 Vol.-% Sauerstoff, jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen des Schutzgases, aufbewahrt werden. Als Schutzgas können Edelgase, wie Argon, oder Stickstoff eingesetzt
30 werden.

Als Alkohol wird üblicherweise jeder 1 bis 12 Kohlenstoffatome enthaltende Alkohol eingesetzt, beispielsweise ein- oder mehrwertige Alkohole, bevorzugt ein- bis vierwertige, besonders bevorzugt ein- bis dreiwertige, ganz besonders bevorzugt ein-
35 oder zweiwertige und insbesondere einwertige.

Beispiele sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, sek.-Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol, Ethylenglykolmonomethylether,
Ethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykol, 1,3-Propandiolmonomethylether, 1,2-
40 Propandiol, Ethylenglykol, 2,2-Dimethyl-1,2-ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol,

6

1,4-Butandiol, Dimethylaminoethanol, n-Hexanol, n-Heptanol, n-Octanol, n-Decanol, n-Dodecanol, 2-Ethylhexanol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2-Ethylhexan-1,3-diol, 2,4-Diethyloctan-1,3-diol, 1,6-Hexandiol, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cyclooctanol, Cyclododecanol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, n-Pentanol, Stearylalkohol, Cetylalkohol oder Laurylalkohol, Trimethylolbutan, Trimethylolpropan, Trimethyloläthan, Neopentylglykol sowie deren ethoxylierte und propoxylierte Folgeprodukte, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Pentaerythrit, 2-Ethyl-1,3-propandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, Glycerin, Ditrithylolpropan, Dipentaerythrit, Hydrochinon, Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol B, Bisphenol S, 5-Methyl-5-hydroxymethyl-1,3-dioxan, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol.

Bevorzugte Alkohole sind Methanol, Ethanol, n-Butanol, iso-Butanol, sek.-Butanol, 2-Ethylhexylalkohol, n-Octanol und Dimethylaminoethanol. Ganz besonders bevorzugt sind Methanol, Ethanol, n-Butanol, 2-Ethylhexylalkohol und Dimethylaminoalkohol.

Es können Gemische mehrerer Alkohole eingesetzt werden, beispielsweise 2 oder 3, bevorzugt wird jedoch nur ein Alkohol eingesetzt.

Die Herstellung von (Meth)acrylsäureestern erfolgt vielfältig auf an sich bekannte Weise durch Veresterung von (Meth)acrylsäure mit einem Alkohol, z. B. einem Alkanol. (Meth)acrylsäureester werden in der Regel über eine homogen oder heterogen katalysierte Veresterung erhalten, wie beispielsweise in Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., 1994, Seiten 301-302 und Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A1, Seiten 167-169, beschrieben.

In der Literatur finden sich zahlreiche Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern durch Veresterung von (Meth)acrylsäure mit einem Alkohol, beispielsweise in den deutschen Offenlegungsschriften DE 196 04 252 und DE 196 04 253. Ein Verfahren zur Herstellung von Butylacrylat durch säurekatalysierte Veresterung von Acrylsäure mit Butanol wird z. B. in WO 98/52904 offenbart. Als Beispiel für eine diskontinuierliche säurekatalysierte Veresterung sei EP 890 568 genannt.

Die verwendbaren sauren Katalysatoren sind bevorzugt Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, Methansulfonsäure oder Gemische davon, denkbar sind auch saure Ionenaustauscher oder Zeolithe.

Besonders bevorzugt werden Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure und Methansulfonsäure verwendet, ganz besonders bevorzugt sind Schwefelsäure und p-Toluolsulfonsäure.

- 5 Die Katalysatorkonzentration bezogen auf das Reaktionsgemisch beträgt beispielsweise 1 bis 20, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%.

Die Herstellung von (Meth)acrylsäureestern durch Umesterung in Gegenwart von sauren oder basischen Katalysatoren ist allgemein bekannt (Ullmann's Encyclopedia of
10 Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A1, Seite 171).

In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele für Umesterungen zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern aus (Meth)acrylsäureestern mit Alkoholen, wie beispielsweise die Herstellung von Dimethylaminoethylacrylsäureester durch Umesterung von
15 Methylacrylat mit Dimethylaminoethanol in EP 906 902. Eine diskontinuierliche Umesterung ist z. B. in EP 1 078 913 beschrieben.

Als Katalysatoren werden vor allem Titanalkoholate vorgeschlagen, deren Alkylgruppen C₁-C₄-Alkylreste darstellen, z. B. Tetramethyl-, Tetraethyl-,
20 Tetraisopropyl-, Tetrapropyl-, Tetraisobutyl- und Tetrabutyltitanat (siehe EP-B1 298 867, EP-A2 960 877). Weitere Titanverbindungen werden auch in der älteren deutschen Anmeldung mit dem Aktenzeichen 10127939.6 beschrieben. Weiterhin werden als Katalysatoren u. a. Titanphenolate (DE-OS 200 86 18), Dibutylzinnoxid (EP-A 906 902), Metallchelatverbindungen von z. B. Hafnium, Titan, Zirkon oder
25 Calcium, Alkali- und Magnesiumalkoholate, organische Zinnverbindungen oder Calcium- und Lithiumverbindungen, beispielsweise -Oxide, -Hydroxide, -Carbonate oder -Halogenide vorgeschlagen.

Als Stabilisatoren eignen sich prinzipiell alle Polymerisationsinhibitoren, die zur
30 Stabilisierung von (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureestern in z. B. der älteren deutschen Anmeldung mit dem Aktenzeichen 10204280.2 (Einreichtext vom 30.01.2002, Seite 3, Zeile 9 bis Seite 14, Zeile 2 und Seite 14, Zeile 19 bis Seite 18, Zeile 28) empfohlen werden.

35 Geeignete Stabilisatoren können beispielsweise N-Oxide (Nitroxyl- oder N-Oxyl-Radikale, also Verbindungen, die wenigstens eine >N-O-Gruppe aufweisen), wie z. B. 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl oder 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl, Phenole und Naphthole, wie p-Aminophenol, p-Nitrosophenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-Di-tert.-butylphenol, 2-Methyl-4-tert.-butylphenol,
40 2,6-tert.-Butyl-4-methylphenol oder 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, Chinone, wie z. B.

8

- Hydrochinon oder Hydrochinonmonomethylether, aromatische Amine, wie z. B. N,N-Diphenylamin, Phenylendiamine, wie z. B. N,N'-Dialkyl-p-phenylendiamin, wobei die Alkylreste gleich oder verschieden sein können und jeweils unabhängig voneinander aus 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bestehen und geradkettig oder verzweigt sein können, wie z. B. N,N'-Dimethyl-p-phenylendiamin oder N,N'-Diethyl-p-phenylendiamin, Hydroxylamine, wie z.B. N,N-Diethylhydroxylamin, Imine, wie z. B. Methylethylimin oder Methylen violett, Sulfonamide, wie z. B. N-Methyl-4-toluolsulfonamid oder N-tert.-Butyl-4-toluolsulfonamid, Oxime, wie Aldoxime, Ketoxime oder Amidoxime, wie z. B. Diethylketoxim, Methylethylketoxim oder Salicyladoxim, phosphorhaltige Verbindungen, wie z. B. Triphenylphosphin, Triphenylphosphit oder Triethylphosphit, schwefelhaltige Verbindungen wie z. B. Diphenylsulfid oder Phenothiazin, Metallsalze, wie z. B. Cer(III)acetat oder Cer(III)ethylhexanoat, oder Gemische davon sein.

- Bevorzugt erfolgt die Stabilisierung mit Phenothiazin, Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl, 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl, 2,6-tert.-Butyl-4-methylphenol oder Gemischen davon.

Ganz besonders bevorzugt wird Phenothiazin als Polymerisationsinhibitor verwendet.

- Die Peroxid-Zahlen in den folgenden Beispielen wurden nach der Eisessig-KI-Methode (Römpf Chemie Lexikon, 9. Auflage, Seiten 3299 und 1341 sowie Einheitsmethoden der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft, C-VI 6a, Bestimmung der Peroxid-Zahl nach Sully) bestimmt.

Beispiel 1

- Die Peroxid-Zahlen verschiedener Alkohole wurden bestimmt. Dazu wurden die Alkohole jeweils in einem Rührbehälter zwei Stunden auf 100 °C erhitzt. Der Rührbehälter wurde mit Stickstoff abgedeckt. Danach wurden 500 ml des Alkohols an der Luft in eine 1l-Glasflasche gefüllt. Die Alkohole wurden 8 Wochen unter Luft aufbewahrt.

35	Methanol	0,3 meq/kg
	Ethanol	0,3 meq/kg
	n-Butanol	0,6 meq/kg
	2-Ethylhexanol	1,5 meq/kg
	5-Ethyl-5-hydroxymethyl-1,3-dioxan	12,6 meq/kg
	Tripropylenglykol	2,3 meq/kg
40	1,6-Hexandiol	0,3 meq/kg

9

dreifach ethoxyliertes Trimethylolpropan	7,4 meq/kg
Cyclohexanol	163 meq/kg

Beispiel 2

5

Vorbereitung: Cyclohexanol wurde in einem Rührbehälter zwei Stunden auf 100 °C erhitzt. Der Rührbehälter wurde mit Stickstoff abgedeckt. Danach wurden 500 ml des thermisch behandelten Cyclohexanols an der Luft in eine 1l-Glasflasche gefüllt. Die Glasflasche wurde täglich einmal kräftig geschüttelt. Nach 7 Tagen wurde das so vorbehandelte Cyclohexanol eingesetzt. Die Peroxid-Zahl des Alkohols betrug 38 meq/kg.

10

Synthese: In einem 1l-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Wasser-auskreiser wurden 175 g des vorbehandelten Cyclohexanols, 3,4 g p-Toluolsulfonsäure und 140 g Cyclohexan vorgelegt. Der Wasserauskreiser wurde mit Cyclohexan gefüllt. Nach 2 Stunden bei 95 °C wurden 165 g Methacrylsäure und 35 mg Phenothiazin innerhalb von ca. 2 Minuten zugetropft. Die Reaktionstemperatur wurde durch Abnahme von Cyclohexan auf 120 °C angehoben. Innerhalb von 25 Stunden wurden bei einer Sumpftemperatur von 120 °C insgesamt 75 g wässrige Phase ausgekreist.

15

20

Die Reaktionsmischung enthielt 1 mmol Phenothiazin pro kg Alkohol, entsprechend 0,03 mmol Polymerisationsinhibitor pro meq/kg Peroxid-Zahl des Alkohols.

25 Der Reaktor enthielt kein sichtbares Polymer.

Beispiel 3

Die Vorbereitung des Cyclohexanols erfolgte wie in Beispiel 2 beschrieben. Die Peroxid-Zahl des Alkohols betrug 38 meq/kg.

30

Synthese: In einem 1l-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Wasserauskreiser wurden 165 g Methacrylsäure, 175 g des vorbehandelten Cyclohexanols, 3,4 g p-Toluolsulfonsäure, 630 mg Phenothiazin und 140 g Cyclohexan vorgelegt. Der Wasserauskreiser wurde mit Cyclohexan gefüllt. Die Reaktionstemperatur wurde durch Abnahme von Cyclohexan auf 120 °C angehoben. Innerhalb von 25 Stunden wurden bei einer Sumpftemperatur von 120 °C insgesamt 79 g wässrige Phase ausgekreist.

35

10

Die Reaktionsmischung enthielt 18 mmol Phenothiazin pro kg Alkohol, entsprechend 0,47 mmol Polymerisationsinhibitor pro meq/kg Peroxid-Zahl des Alkohols.

Der Reaktor enthielt kein sichtbares Polymer.

5

Vergleichsbeispiel 1

Die Vorbereitung des Cyclohexanols erfolgte wie in Beispiel 2 beschrieben. Die Peroxid-Zahl des Alkohols betrug 43 meq/kg.

10

Synthese: In einem 1l-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Wasserauskreiser wurden 165 g Methacrylsäure, 175 g des vorbehandelten Cyclohexanols, 35 mg Phenothiazin, 3,4 g p-Toluolsulfonsäure und 140 g Cyclohexan vorgelegt. Der Wasserauskreiser wurde mit Cyclohexan gefüllt. Die

15

Reaktionstemperatur sollte durch Abnahme von Cyclohexan auf 120 °C angehoben werden.

Die Reaktionsmischung enthielt 1 mmol Phenothiazin pro kg Alkohol, entsprechend 0,02 mmol Polymerisationsinhibitor pro meq/kg Peroxid-Zahl des Alkohols.

20

Der Reaktorinhalt polymerisierte beim Aufheizen durch.

Beispiel 4

25

Die Vorbereitung des Cyclohexanols erfolgte wie in Beispiel 2 beschrieben. Die Peroxid-Zahl des Alkohols betrug 43 meq/kg.

30

Synthese: In einem 1l-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Wasserauskreiser wurden 175 g des vorbehandelten Cyclohexanols, 3,4 g p-Toluolsulfonsäure und 140 g Cyclohexan vorgelegt und auf 95 °C aufgeheizt. Der Reaktorinhalt wurde innerhalb von 30 Minuten aufgeheizt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur von 95 °C wurde sofort mit der Dosierung der Methacrylsäure gestartet. Der Wasserauskreiser wurde mit Cyclohexan gefüllt. Innerhalb von 2 Stunden wurden 165 g Methacrylsäure und 35 mg Phenothiazin zugetropft. Die

Reaktionstemperatur wurde durch Abnahme von Cyclohexan auf 120 °C angehoben. Innerhalb von 25 Stunden wurden bei einer Sumpftemperatur von 120 °C insgesamt 77 g wässrige Phase ausgekreist.

35

40

Die Reaktionsmischung enthielt 1 mmol Phenothiazin pro kg Alkohol, entsprechend 0,02 mmol Polymerisationsinhibitor pro meq/kg Peroxid-Zahl des Alkohols.

Die Dosiergeschwindigkeit betrug 83 g Methacrylsäure pro Stunde und Liter Reaktorvolumen.

- 5 Es bildete sich eine vernachlässigbar geringe Menge an Polymer an der Kolbenwand, die nicht weiter störte.

Beispiel 5

- 10 In einem 2l-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Wasserauskreiser wurden 326 g n-Butanol, 12,8 g 96 %ige Schwefelsäure und 240 mg Wasserstoffperoxid (30 gew.-%ig in Wasser) vorgelegt. Der Wasserauskreiser wurde mit n-Butanol gefüllt. Nach 2 Stunden bei 95 °C wurden 288 g Acrylsäure und 72 mg Phenthiazin innerhalb von ca. 2 Minuten zugetropft. Innerhalb von 3,5 Stunden
15 wurden bei einer Sumpftemperatur von 95 bis 105 °C und einem Druck von 500 mbar insgesamt 66 g wässrige Phase ausgekreist.

- Die Peroxid-Zahl betrug 14 meq/kg Alkohol. Die Reaktionsmischung enthielt 1,1 mmol Phenothiazin pro kg Alkohol, entsprechend 0,08 mmol Polymerisationsinhibitor pro
20 meq/kg Peroxid-Zahl des Alkohols.

Der Reaktor enthielt kein sichtbares Polymer.

Beispiel 6

- 25 In einem 2l-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Wasserauskreiser wurden 288 g Acrylsäure, 326 g n-Butanol, 288 mg Phenothiazin, 12,8 g 96 %ige Schwefelsäure und 240 mg Wasserstoffperoxid (30 gew.-%ig in Wasser) vorgelegt. Der Wasserauskreiser wurde mit n-Butanol gefüllt. Innerhalb von 4
30 Stunden wurde bei einer Sumpftemperatur von 90 bis 105 °C und einem Druck von 500 mbar insgesamt 69 g wässrige Phase ausgekreist.

- Die Peroxid-Zahl betrug 14 meq/kg Alkohol. Die Reaktionsmischung enthielt 4,4 mmol Phenothiazin pro kg Alkohol, entsprechend 0,31 mmol Polymerisationsinhibitor pro
35 meq/kg Peroxid-Zahl des Alkohols.

Der Reaktor enthielt kein sichtbares Polymer.

12

Vergleichsbeispiel 2

In einem 2l-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Wasserauskreiser wurden 288 g Acrylsäure, 326 g n-Butanol, 72 mg Phenothiazin, 5 12,8 g 96 %ige Schwefelsäure und 240 mg Wasserstoffperoxid (30 gew.-%ig in Wasser) vorgelegt und auf 95 °C aufgeheizt. Der Wasserauskreiser wurde mit n-Butanol gefüllt. Anschliessend sollte bei 500 mbar wässrige Phase ausgekreist werden.

10 Die Peroxid-Zahl betrug 14 meq/kg Alkohol. Die Reaktionsmischung enthielt 1,1 mmol Phenothiazin pro kg Alkohol, entsprechend 0,08 mmol Polymerisationsinhibitor pro meq/kg Peroxid-Zahl des Alkohols.

Nach 1 Stunde polymerisierte der Reaktorinhalt durch.

15

Beispiel 7

In einem 2l-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Wasserauskreiser wurden 326 g n-Butanol, 12,8 g 96 %ige Schwefelsäure und 240 20 mg Wasserstoffperoxid (30 gew.-%ig in Wasser) vorgelegt und auf 95 °C aufgeheizt. Der Reaktorinhalt wurde innerhalb von 30 Minuten aufgeheizt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur von 95 °C wurde sofort die Dosierung der Acrylsäure gestartet. Der Wasserauskreiser wurde mit n-Butanol gefüllt. Innerhalb von 2 Stunden wurden 288 g Acrylsäure und 72 mg Phenothiazin zugetropft. Bei einer Sumpftemperatur von 25 95 bis 105 °C und einem Druck von 500 mbar wurden innerhalb von 3,5 Stunden 66 g wässrige Phase ausgekreist.

Die Peroxid-Zahl betrug 14 meq/kg Alkohol. Die Reaktionsmischung enthielt 1,1 mmol Phenothiazin pro kg Alkohol, entsprechend 0,08 mmol Polymerisationsinhibitor pro 30 meq/kg Peroxid-Zahl des Alkohols.

Die Dosiergeschwindigkeit betrug 72 g Acrylsäure pro Stunde und Liter Reaktorvolumen.

35 Der Reaktor enthielt kein sichtbares Polymer.

Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern

Zusammenfassung

- 5 Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern durch säurekatalysierte Veresterung von (Meth)acrylsäure beziehungsweise durch Umesterung von (Meth)acrylsäureestern mit Alkoholen, in dem man die (Meth)acrylsäure oder den (Meth)acrylsäureester mit einer Geschwindigkeit von weniger als 250 g pro Stunde und Liter Reaktorvolumen dosiert zugibt und/oder
- 10 pro meq/kg Peroxid-Zahl des Alkohols, die nach dem Verfahren nach Sully bestimmt wird, mindestens 0,2 mmol Polymerisationsinhibitor pro kg Alkohol verwendet und/oder den Alkohol in Abwesenheit von Wasser vor der Veresterung oder Umesterung thermisch behandelt.